

TRANSLATION OF RELATED PORTIONS OF JP-A-6-51518

PATENT PUBLICATION OF JAPAN

(11)Publication number : 06-051518

(43)Date of publication of application : February 25, 1994

(51)Int.Cl.⁵

G03F 7/039

G03F 7/004

G03F 7/022

G03F 7/029

H01L 21/027

(21)Application number: 04-224720

(22)Date of filing: July 31, 1992

(71)Applicant: Nippon Zeon Co., Ltd.

(72)Inventor: Masayuki Oie

Hideyuki Tanaka

(54)Title of Invention: Resist Composition

(57)Abstract:

[Object] To provide a resist material having highly balanced resist properties, such as sensitivity, resolution, etching resistance and shelf stability, and particularly a resist composition suitable for use as a resist of a positive type for microfabrication of semiconductor devices.

[Constitution] A resist composition characterized by containing (A) a resin obtained by substituting an acid-unstable group for at least part of hydroxyl groups of an

alkali-soluble, hydrogen-added phenolic resin and (B) a compound capable of generating an acid upon irradiation of active light.

[Claims]

[Claim 1] A resist composition characterized by containing (A) a resin obtained by substituting an acid-unstable group for at least part of hydroxyl groups of an alkali-soluble, hydrogen-added phenolic resin and (B) a compound capable of generating an acid upon irradiation of active light.

[Claim 2] The resist constituent according to claim 1, wherein the acid-unstable group is at least one group selected from the group consisting of ether, acetal, enol ether, carbonate, orthocarbonate, N-acyliminocarbonate, and orthofomate.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The invention relates to a resist composition, and more particularly a resist material which makes it possible to form a pattern by irradiation of far ultraviolet rays, KrF excimer laser light or the like. The resist composition is particularly suitable as a positive resist for microfabrication of semiconductor devices.

[0002]

[Prior Art]

.....

[0009]

[Problems to be Solved by the Invention] The object of the invention is to provide a resist material having highly balanced resist properties, such as sensitivity, resolution, etching resistance and shelf stability. Also, the object of the invention is to provide a resist material suitable for the lithography using far ultraviolet ray or KrF

excimer laser light of short wavelength. Another object of the invention is to provide a resist composition suitable as a positive resist for microfabrication of semiconductor devices.

[0010] The inventors have worked to solve the problems of prior art, and consequently, have found that a resist composition, which can achieve the objects, can be obtained by combining a base resin obtained by substituting an acid-unstable group for at least part of hydroxyl groups of an alkali-soluble, hydrogen-added phenolic resin with a compound capable of generating an acid upon irradiation of active light, and, based on this, have accomplished the invention.

[0011]

[Means for Solving the Problems] Thus, according to the invention, there is provided a resist composition characterized by containing (A) a resin obtained by substituting an acid-unstable group at least part of hydroxyl groups of an alkali-soluble, hydrogen-added phenolic resin and (B) a compound capable of generating an acid upon irradiation of active light.

[0012] The invention will now be explained in detail.

(A) Acid-Unstable Group-substituted Resin

In the invention, a resin obtained by substituting an acid-unstable group for at least part of hydroxyl groups of an alkali-soluble, hydrogen-added phenolic resin is used as a base resin. The acid-unstable group-substituted resin, which is hard to be soluble in an alkaline developer (aqueous alkaline solution), has an improved solubility in an alkaline developer, at the sites thereof irradiated with active light, after the irradiation with the active light, because of the breakage of the acid-unstable group under the effect of an acid derived from the compound capable of generating an acid upon irradiation of active light.

[0013] The alkali-soluble, hydrogen-added phenolic resin is a resin obtained by subjecting an alkali-soluble phenolic resin to hydrogen addition. The alkali-soluble

resins are exemplified by condensation reaction products of a phenol and an aldehyde, condensation reaction products of a phenol and a ketone, polymers based on a vinyl phenol, polymers based on a isopropenyl phenol, and hydrogen-added products of these phenolic resins.

[0014] Examples of the phenols include monovalent phenols, such as phenol, cresol, xlenol, ethylphenol, and phenylphenol, and polyhydric phenols, such as resorcinol, pyrocatechol, hydroquinone, bisphenol A, and pyrogallol. Examples of the aldehydes include formaldehyde, acetaldehyde, benzaldehyde, and terephthal aldehyde. Examples of ketones include acetone, methyl ethyl ketone, diethyl ketone, and diphenyl ketone. The condensation reaction of a phenol with an aldehyde or a ketone can be performed according to a conventional method.

[0015] A vinyl phenol-based polymer is selected from homopolymers of vinyl phenol and copolymers of vinyl phenol with a component copolymerizable with vinyl phenol. Examples of the components copolymerizable with vinyl phenol include acrylic acid, methacrylic acid, styrene, maleic anhydride, vinyl acetate, acrylonitrile, and derivatives thereof. A isopropenyl phenol-based polymer is selected from homopolymers of isoprppenyl phenol and copolymers of isopropenyl phenol with a component copolymerizable with isopropenyl phenol. Examples of the copolymerizable components include acrylic acid, methacrylic acid, styrene, maleic anhydride, vinyl acetate, acrylonitrile, and derivatives thereof.

[0016] The hydrogen-added product of the phenolic resin can be obtained by a well-known hydrogen addition reaction, and specifically, can be obtained by dissolving a phenol resin in an organic solvent, and introducing hydrogen in the presence of a catalyst of a homogeneous system or a heterogeneous system. The concentration of the phenol resin solution in the hydrogen addition reaction is 1 to 70% by weight, preferably 1 to 40% by weight. The solvent may be any solvent provided that it dissolves the phenol resin without having adverse effects on the hydrogen addition

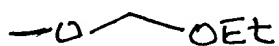
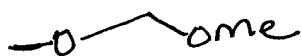
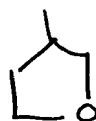
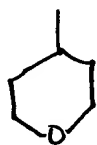
catalyst. As the hydrogen addition catalyst, a metal or a non-metal having activity for the hydrogen addition reaction is used. Examples of the catalyst include hydrogen addition catalysts based on Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Os, Pt, Cr, Te, Mn, Ti, V, Zr, Mo, and W. The hydrogen addition catalyst may be used solely, or may be used in a combination of two or more catalysts.

[0017] The reaction temperature of the hydrogen addition reaction is usually 0 to 300°C, preferably 20 to 150°C. It is possible for the reaction to occur at 300°C or above, although the reaction at such a temperature is not preferable because side reactions tend to occur. The hydrogen pressure is from atmospheric to 400 kg/cm², preferably 5 to 200 kg/cm². After the hydrogen addition reaction, the catalyst can be removed from the hydrogen addition reaction solution by a reprecipitation refining, sedimentation, centrifuging, or filtration process, etc..

[0018] The hydrogen addition is performed so that the rate of hydrogen addition is usually 0.1 to 70%, preferably 1 to 50%, and more preferably 3 to 40%. At the rate of hydrogen addition exceeding 70%, the hydrogen-added phenol resin is insoluble in an aqueous alkaline solution, resulting in a base polymer which is not suitable for a resist. At a too small rate of hydrogen addition, the improvement of performance by the hydrogen addition is small. Making an alkali-soluble phenol resin into an alkali-soluble, hydrogen-added phenol resin by adding hydrogen to the alkali-soluble phenol resin improves sensitivity, resolution, etching resistance, and store stability of the hydrogen-added resin. In the invention, a resin obtained by substituting an acid-unstable group for at least part of hydroxyl groups of such an alkali-soluble, hydrogen-added phenolic resin is used.

[0019] Examples of the acid-unstable groups used in the invention can be exemplified by, but not limited to, alkyl ether groups, such as methyl ether, isopropyl ether, isobutyl ether, t-butyl ether, cyclohexyl ether, and t-butyl cyclohexyl ether, alkenyl ether groups, such as allyl ether, 2-butenyl ether, 2-cyclohexenyl ether, and

1-methyl-2-propenyl ether, aralkyl ether groups, such as benzyl ether and t-butylbenzyl ether, linear acetal groups, such as methoxymethyl ether, ethoxymethyl ether, isopropoxymethyl ether, t-butoxymethyl ether, phenoxymethyl ether, and trichloroethoxymethyl ether, annular acetals, such as tetrahydrofuranyl and tetrahydropyranyl, enol ether groups, such as vinyl ether, 1-propenyl, 1-butenyl, 1,3-butadienyl, and phenylvinyl ether, carbonate groups, such as isopropoxycarbonyloxy, 2-butenyloxycarbonyloxy, t-butoxycarbonyloxy, 1-methyl-2-propynyloxycarbonyloxy, cyclohexyloxycarbonyloxy, and 2-cyclohexenyloxycarbonyloxy, and orthocarbonate groups, such as trimethoxymethyloxy, triethoxymethyloxy, tripropoxymethyloxy, and methoxydiethoxymethyloxy.



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 5 1 5 1 8

(43) 公開日 平成6年(1994)2月25日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/039	5 0 1		
	7/004	5 0 3		
	7/022			
	7/029			
		7352-4 M	H O 1 L	21/30
				3 0 1 R
	審査請求	未請求	請求項の数 2	(全 1 1 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-224720

(22) 出願日 平成4年(1992)7月31日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 尾家 正行

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社研究開発センター内

(72) 発明者 田中 秀行

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 西川 繁明

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物

(57) 【要約】

【目的】 感度、解像度、耐エッチング性、及び保存安定性などのレジスト特性が高度にバランスのとれたレジスト材料、特に、半導体素子の微細加工用ポジ型レジストとして好適なレジスト組成物を提供すること。

【構成】 (A) アルカリ可溶性の水素添加フェノール樹脂の水酸基の少なくとも一部を酸不安定性基で置換した樹脂、及び (B) 活性光線の照射により酸を生成可能な化合物を含有することを特徴とするレジスト組成物。

Best Available Copy

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) アルカリ可溶性の水素添加フェノール樹脂の水酸基の少なくとも一部を酸不安定性基で置換した樹脂、及び(B) 活性光線の照射により酸を生成可能な化合物を含有することを特徴とするレジスト組成物。

【請求項2】 酸不安定性基がエーテル基、アセタール基、エノールエーテル基、カーボネート基、オルソカーボネート基、N-アシルイミノカーボネート基、及びオルソフォメート基からなる群より選択された少なくとも一種である請求項1記載のレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、レジスト組成物に関し、さらに詳しくは、遠紫外線、KrFエキシマレーザ光などの照射によるパターン形成が可能なレジスト材料に関する。本発明のレジスト組成物は、特に、半導体素子の微細加工用ポジ型レジストとして好適である。

【0002】

【従来の技術】 レジストを用いて微細パターンを形成するには、基板上に感光性材料を含有する溶液を塗布し、乾燥させて感光膜を作成した後、マスクパターンを介して活性光線を照射し、潜像を形成する。次いで、それを現像してネガまたはポジの画像を形成する。レジストは、ポジ型とネガ型に大別され、ポジ型では被照射部分が未照射部分に比べて現像液中での溶解性が増してポジ型像を与え、ネガ型では逆に被照射部分の溶解性が減少してネガ型像を与える。

【0003】 レジストを用いる微細加工により半導体素子を製造する場合、基板としてシリコンウエーハを用い、上記リソグラフィ技術によって画像(パターン)を形成し、次いで基板上に残ったレジストを保護膜としてエッチングを行った後、レジスト膜を除去する。

【0004】 ところで、近年、IC、LSI、さらにVLSIへと半導体素子の高集積化、高密度化、小型化に伴って、1μm以下の微細パターンを形成する技術が要求されている。しかしながら、近紫外線または可視光線を用いる従来のフォトリソグラフィ技術では、1μm以下の微細パターンを精度よく形成することは極めて困難であり、歩留りの低下も著しい。

【0005】 このため、光(波長350~450nmの紫外光)を利用する従来のフォトリソグラフィにかえて、露光の解像度を高めるために、波長の短い遠紫外線(短波長紫外線)、KrFエキシマレーザ光(波長248nmの光を出すクリプトンフルオライドレーザー)などを用いるリソグラフィ技術が研究されている。このリソグラフィ技術の中心となるレジスト材料には、多数の高度な特性が要求されているが、その中でも重要なものとして、感度、解像度、耐エッチング性及び保存安定性などが挙げられる。

【0006】 しかし、従来開発されたレジスト材料は、これら全ての性能を十分に満足するものではなく、性能の向上が強く望まれていた。例えば、ポリメタクリル酸グリシジルのようなネガ型レジストは、高感度ではあるが、解像度や耐ドライエッチング性が劣る。また、波長350~450nmの紫外線露光で用いられてきたノボラック系ポジ型フォトレジストを遠紫外線で露光すると、レジスト自体の光源に対する光吸収が大き過ぎるために、良好な微細パターンの形成ができない。

【0007】 最近、酸触媒と化学増幅効果を利用したレジストの高感度化が注目され、例えば、(1) ノボラック樹脂などの基材高分子、(2) 活性光線の照射により酸を生成する光酸発生剤、及び(3) 光によって生成した酸を触媒として反応し、基材高分子の溶解性などを変化させる感酸物質の3成分系からなる微細加工用レジストが開発されている。これは、光によって発生した酸を触媒として感酸物質が反応し、基材高分子の現像液に対する溶解性が変化して、ポジ型またはネガ型レジストとなるものである。

【0008】 具体例としては、ノボラック樹脂、光酸発生剤、及び溶解抑制剤からなるポジ型レジストが知られている。溶解抑制剤は、現像液に対するノボラック樹脂の溶解を抑制する効果をもち、かつ、酸によって反応すると溶解促進作用を示すものである。また、基材高分子の溶解性を支配している官能基をブロックして不溶性にしておき、光によって生成した酸によりブロックをはずして高分子基材の現像液に対する溶解性を還元させるタイプのポジ型レジストも知られている。しかしながら、最近の高度な要求性能基準から見て、従来のレジストは、いまだ充分ではない。そこで、前記性能のバランスのとれた新規なレジストの開発が強く望まれていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、感度、解像度、耐エッチング性、及び保存安定性などのレジスト特性が高度にバランスのとれたレジスト材料を提供することにある。また、本発明の目的は、波長の短い遠紫外線やKrFエキシマレーザ光を用いるリソグラフィに適したレジスト材料を提供することにある。本発明の他の目的は、特に、半導体素子の微細加工用ポジ型レジストとして好適なレジスト組成物を提供することにある。

【0010】 本発明者らは、前記従来技術の有する問題を解決するために鋭意研究した結果、基材高分子として、アルカリ可溶性の水素添加フェノール樹脂の水酸基の少なくとも一部を酸不安定性基で置換した樹脂を使用し、これと活性光線の照射により酸を生成可能な化合物と組み合わせることにより、前記目的を達成できるレジスト組成物の得られることを見出し、その知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0011】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、(A) アルカリ可溶性の水素添加フェノール樹脂の水酸基の少なくとも一部を酸不安定性基で置換した樹脂、及び(B) 活性光線の照射により酸を生成可能な化合物を含有することを特徴とするレジスト組成物が提供される。

【0012】以下、本発明について詳述する。

(A) 酸不安定性基で置換した樹脂

本発明では、基材高分子として、アルカリ可溶性の水素添加フェノール樹脂の水酸基の少なくとも一部を酸不安定性基で置換した樹脂を使用する。この酸不安定性基で置換した樹脂は、アルカリ現像液(アルカリ水溶液)に対して難溶性であるが、活性光線の照射後、活性光線の照射により酸を生成可能な化合物に由来する酸の作用により酸不安定性基が分解して、活性光線照射部のアルカリ現像液に対する溶解性が向上する。

【0013】アルカリ可溶性の水素添加フェノール樹脂は、アルカリ可溶性フェノール樹脂を水素添加した樹脂である。アルカリ可溶性フェノール樹脂としては、例えば、フェノール類とアルデヒド類との縮合反応生成物、フェノール類とケトン類との縮合反応生成物、ビニルフェノール系重合体、イソプロペニルフェノール系重合体、これらのフェノール樹脂の水素添加物などが挙げられる。

【0014】フェノール類の具体例としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、フェニルフェノールなどの一価のフェノール類；レゾルシノール、ピロカテコール、ハイドロキノン、ビスフェノールA、ピロガロールなどの多価のフェノール類；などが挙げられる。アルデヒド類の具体例としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒドなどが挙げられる。ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジフェニルケトンなどが挙げられる。フェノール類とアルデヒド類との縮合反応、あるいはフェノール類とケトン類との縮合反応は、常法に従って行うことができる。

【0015】ビニルフェノール系重合体は、ビニルフェノールの単独重合体、及びビニルフェノールと共重合可能な成分との共重合体から選択される。共重合可能な成分の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、無水マレイン酸、酢酸ビニル、アクリロニトリル、及びこれらの誘導体などが挙げられる。イソプロペニルフェノール系重合体は、イソプロペニルフェノールの単独重合体、及びイソプロペニルフェノールと共重合可能な成分との共重合体から選択される。共重合可能な成分の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、無水マレイン酸、酢酸ビニル、アクリロニトリル、及びこれらの誘導体などが挙げられる。

【0016】これらのフェノール樹脂の水素添加物は、

公知の水素添加反応によって得ることができ、具体的には、フェノール樹脂を有機溶剤に溶解し、均一系または不均一系の水素添加触媒の存在下、水素を導入する方法により得ることができる。水素添加反応におけるフェノール樹脂溶液の濃度は、1~70重量%、好ましくは1~40重量%である。溶剤としては、水素添加触媒に悪影響を与えないでフェノール樹脂を溶解させるものであれば特に制限はない。水素添加触媒としては、水素添加反応の活性を有する金属または非金属が使用され、例えば、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Os、Pt、Cr、Te、Mn、Ti、V、Zr、Mo、及びW系の水素添加触媒が挙げられる。これらの水素添加触媒は、それぞれ単独で使用できるが、2種以上を併用してもよい。

【0017】水素添加反応の反応温度は、通常0~300℃、好ましくは20~150℃である。300℃以上でも可能であるが、副反応が起こり易いので好ましくない。水素圧は、大気圧~400kg/cm²、好ましくは5~200kg/cm²である。水素添加反応後、再沈精製、沈降法、遠心分離法、濾過法などにより、水素添加反応溶液から触媒を除去することができる。

【0018】水素添加は、水素添加率が通常0.1~70%、好ましくは1~50%、より好ましくは3~40%の範囲となるように行う。水素添加率が70%を越えると水素添加フェノール樹脂がアルカリ水溶液に不溶性となり、レジスト用の基材高分子としては不適当となる。水素添加率が低すぎると、水素添加による性能向上効果が小さくなる。アルカリ可溶性フェノール樹脂を水素添加して、アルカリ可溶性の水素添加フェノール樹脂とすることにより、感度、解像度、耐エッチング性、及び保存安定性が向上する。本発明では、このアルカリ可溶性の水素添加フェノール樹脂の水酸基の少なくとも一部を酸不安定性基で置換した樹脂を使用する。

【0019】本発明において用いられる酸不安定性基の具体例としては、メチルエーテル、イソプロピルエーテル、イソブチルエーテル、*t*-ブチルエーテル、シクロヘキシルエーテル、*t*-ブチルシクロヘキシルエーテル等のアルキルエーテル基；アリルエーテル、2-ブテニルエーテル、2-シクロヘキセニルエーテル、1-メチル-2-イソプロペニルエーテル等のアルケニルエーテル基；ベンジルエーテル、*t*-ブチルベンジルエーテル等のアラルキルエーテル基；メトキシメチルエーテル、エトキシメチルエーテル、イソプロポキシメチルエーテル、*t*-ブトキシメチルエーテル、フェノキシメチルエーテル、トリクロロエトキシメチルエーテル等の線状アセタール基；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状アセタール基；ビニルエーテル、1-プロペニル、1-ブテニル、1,3-ブタジエニル、フェニルビニルエーテル等のエノールエーテル基；イソプロポキシカルボニルオキシ、2-ブテニルオキシカルボニル

オキシ、*t*-ブトキシカルボニルオキシ、1-メチル-2-プロピニルオキシカルボニルオキシ、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ、2-シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ等のカーボネート基；トリメトキシメチルオキシ、トリエトキシメチルオキシ、トリプロポキシメチルオキシ、メトキシジエトキシメチルオキシ等のオルソカーボネート基；等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0020】本発明において用いられる酸不安定性基で置換された樹脂は、アルカリ可溶性の水素添加フェノール樹脂の水酸基を酸不安定性基で置換して合成する。合成方法は、常法により、例えば、水素添加フェノール樹脂とジ-*tert*-ブチルジカーボネートを酸触媒の存在下に適当な溶媒中で反応させれば、*tert*-ブトキシカルボニルオキシ化した樹脂が得られる。また、水素添加フェノール樹脂と2, 3-ジヒドロ-4*H*-ピランを酸触媒の存在下に適当な溶媒中で反応させれば、テトラヒドロピランエーテル化した樹脂が得られる。合成方法としては、例えば、以下の文献(1)～(3)に記載された方法が挙げられる。

(1) 日本化学会編、新実験化学講座「有機化合物の合成と反応」(株)丸善発行(1988)、

(2) J. F. W. McOmie, *Protective Groups in Organic Chemistry*, Plenum Press (1973)、

(3) T. W. Greene, *Protective Groups in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons (1981)。

【0021】これらアルカリ可溶性の水素添加フェノール樹脂の水酸基を酸不安定性基で置換する割合は、アルカリ可溶性の水素添加フェノール樹脂の水酸基の5%以上を酸不安定性基で置換することが好ましく、5%未満では、活性光線照射部と未照射部との間の溶解度の差を十分にとることができず、パターンの形成が不可能となる。酸不安定性基で置換する水酸基の割合は、好ましくは5～100%、より好ましくは10～70%、さらに好ましくは20～50%である。アルカリ可溶性の水素添加フェノール樹脂の水酸基の少なくとも一部を酸不安定性基で置換した樹脂は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0022】本発明のレジスト組成物には、必要に応じて、現像性、保存安定性、耐熱性などを改善するために、例えば、水素添加前の前記アルカリ可溶性フェノール樹脂のほか、スチレンとアクリル酸、メタクリル酸または無水マレイン酸との共重合体、アルケンと無水マレイン酸との共重合体、ビニルアルコール重合体、ビニルピロリドン重合体、ロジン、シェラックなどを添加することができる。これらの添加量は、樹脂(A)100重量部に対して0～700重量部、好ましくは5～500

重量部である。

【0023】(B) 活性光線の照射により酸を生成可能な化合物

本発明において用いられる活性光線の照射により酸を生成可能な化合物(光酸発生剤; photoacid generator)は、活性光線の照射によりブレンステッド酸またはルイス酸を発生する物質であれば特に制限はなく、各種の公知化合物及び混合物が使用可能であって、例えば、オニウム塩、ハロゲン化有機化合物、ハロゲン化有機化合物/有機金属の混合物、 α -キノンジアジド化合物、有機酸エステル化合物、有機酸アミド化合物、有機酸イミド化合物などが挙げられる。

【0024】オニウム塩の具体例としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、アルソニウム塩、オキソニウム塩などが挙げられる。

【0025】ハロゲン化有機化合物の具体例としては、有機化合物のハロゲン化物であれば特に制限はなく、各種の公知化合物が使用可能であって、具体例としては、ハロゲン含有オキサジアゾール系化合物、ハロゲン含有トリアジン系化合物、ハロゲン含有アセトフェノン系化合物、ハロゲン含有スルホキサイド系化合物、ハロゲン含有スルホン系化合物、ハロゲン含有チアゾール系化合物、ハロゲン含有オキサゾール化合物、ハロゲン含有トリゾール化合物、ハロゲン含有2-ピロン化合物、ハロゲン含有脂肪族炭化水素化合物、ハロゲン含有芳香族炭化水素化合物、その他のハロゲン含有ヘテロ環状化合物、スルフェニルハライド系化合物などの各種化合物が挙げられる。

【0026】さらにハロゲン化有機化合物として、トリス(2, 3-ジブromopropyl)ホスフェート、トリス(2, 3-ジブromo-3-クロロpropyl)ホスフェート、クロロテトラブromobutan、ヘキサクロロベンゼン、ヘキサブromobenzen、ヘキサブromosクロドデカン、ヘキサブromobifenil、トリブromofenilアリエーテル、テトラクロロビスフェノールA、テトラブromobisフェノールA、ビス(ブromoエチルエーテル)テトラブromobisフェノールA、ビス(クロロエチルエーテル)テトラクロロビスフェノールA、トリス(2, 3-ジブromopropyl)イソシアヌレート、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromofenil)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシ-3, 5-ジブromofenil)プロパンなどの一般に難燃剤として用いられている含ハロゲン系化合物；ジクロロジフェニルトリクロロエタン、ベンゼンヘキサクロライド、ペンタクロロフェノール、2, 4, 6-トリクロロフェニル-4-ニトロフェニルエーテル、2, 4-ジクロロフェニル-3'-メトキシ-4'-ニトロフェニルエーテル、2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸、4, 5, 6, 7-テトラクロロフサライド、1, 1-ビス(4-クロロ

フェニール) エタノール、1, 1-ビス(4-クロロフェニール)-2, 2, 2-トリクロロエタノール、エチル-4, 4-ジクロロベンジレート、2, 4, 5, 4'-テトラクロロジフェニルスルファイド、2, 4, 5, 4'-テトラクロロジフェニルスルホーンなどの一般に有機クロロ系農薬として使用されている含ハロゲン系化合物などが挙げられる。

【0027】o-キノンジアジド化合物の具体例としては、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 1-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 1-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、その他のキノンジアジド誘導体のスルホン酸エステル、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド、2, 1-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、2, 1-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド、その他のキノンジアジド誘導体のスルホン酸クロライドなどが挙げられる。

【0028】有機酸エステルの具体例としては、カルボン酸エステル、スルホン酸エステルなどが挙げられる。有機酸アミドの具体例としては、カルボン酸アミド、スルホン酸アミドなどが挙げられる。有機酸イミドの具体例としては、カルボン酸イミド、スルホン酸イミドなどが挙げられる。

【0029】これらの光酸発生剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を混合して用いることができる。これらの活性光線の照射により酸を生成可能な化合物(B)の使用割合は、アルカリ可溶性の水素添加フェノール樹脂の水酸基の少なくとも一部を酸不安定性基で置換した樹脂(A)100重量部に対して、通常0.01~50重量部、好ましくは0.2~30重量部、より好ましくは1~20重量部であり、この配合割合が0.01重量部未満ではパターン形成が事実上不可能となり、50重量部を越えると現像残が発生しやすくなる。

【0030】(レジスト組成物) 本発明のレジスト組成物は、基板に塗布してレジスト膜を形成するために、通常、溶剤に溶解して用いる。溶剤の使用量は、前記各成分が溶解するのに十分な量とする。溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘプタノン、ブチロラクトンなどのケトン類；n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコールなどのアルコール類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、

プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのアルコールエーテル類；ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチルなどのエステル類；2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチルなどのモノオキシカルボン酸エステル類；セロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどのセロソルブエステル類；プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどのプロピレングリコール類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテルなどのジエチレングリコール類；トリクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの極性溶媒；等が挙げられる。これらは、単独でも2種類以上を混合して用いてもよい。本発明のレジスト組成物には、必要に応じて界面活性剤、保存安定剤、増感剤、ストリーション防止剤、可塑剤、ハレーション防止剤などの添加剤を含有させることができる。

【0031】本発明のレジスト組成物の現像液としては、アルカリ水溶液を用いるが、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリ類；エチルアミン、プロピルアミンなどの第一アミン類；ジエチルアミン、ジプロピルアミンなどの第二アミン類；トリメチルアミン、トリエチルアミンなどの第三アミン類；ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコールアミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシドなどの第四級アンモニウム塩；などが挙げられる。さらに、必要に応じて上記アルカリ水溶液にメタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールなどの水溶性有機溶剤、界面活性剤、保存安定剤、樹脂の溶解抑制剤などを適量添加することができる。

【0032】本発明のレジスト組成物は、その溶剤溶液を用いて、シリコンウエーハなどの基板表面に常法により塗布した後、溶剤を乾燥除去することにより、レジス

ト膜を形成することができるが、塗布法としては、特に、スピンコーティングが賞用される。

【0033】また、露光は、遠紫外線照射装置やクリプトン／フッ素ガスを封入したエキシマレーザー装置を用い、短波長紫外線やKrFエキシマレーザー光を照射することにより、微細なパターンを形成することができる。光照射後、熱処理（露光後ベーク）を行うことにより、酸触媒反応が促進され、さらに高感度化することができる。露光後ベークは、通常、70～110℃で、30秒から5分間加熱することにより行う。

【0034】

【実施例】以下に参考例、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、各例中の部及び％は、特に断りのない限り重量基準である。

【0035】[参考例1]（水素添加ポリビニルフェノールの合成）

ポリビニルフェノール（ $M_w=5000$ ）500gとエタノール4500gをオートクレーブに仕込み、よく混合してポリビニルフェノールを溶解させた。次いで、ラネーニッケル40gを添加し、系内を窒素置換した後、20℃に保ちながら、水素圧50kg/cm²をかけ30分保ち、その後このオートクレーブを40℃の温浴槽につけ5時間反応させた。反応後の溶液からラネーニッケルを濾別し、反応溶液を水中に投入して重合体を析出させた。さらに、得られた重合体をエタノールに溶解させ水中に投入して重合体を析出させた。次いで、この重合体をジオキサンに溶解し、40時間凍結乾燥を行い乾燥重合体を得た。収率は95%であった。

【0036】このようにして得た水素添加ポリビニルフェノールは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による分子量測定の結果、重量平均分子量（ M_w ）は5200であり、NMR測定の結果、水素添加率は10%であった。また、UVスペクトル測定の結果、この水素添加ポリビニルフェノールの248nmでの透過率が原料ポリビニルフェノールの約2倍に向上した。

【0037】[参考例2]（樹脂A1の合成）

参考例1で得た水素添加ポリビニルフェノール120gをテトラヒドロフラン（THF）1200mlに溶解した後、無水K₂CO₃及びジ-tert-ブチルジカーボネートを投入し、20℃で20時間攪拌反応を行った。攪拌を停止し静置した後、反応溶液をデカンテーションし、水洗、飽和NaCl水洗浄した。次いで、反応溶液を水中に投入して重合体を析出させた。この重合体をジオキサンに溶解し、40時間凍結乾燥を行って乾燥重合体を得た。収率は92%であった。

【0038】このようにして得たtert-ブトキシカルボニルオキシ化した水素添加ポリビニルフェノール（樹脂A1）は、GPC測定の結果、 $M_w=6300$ 、NMR測定の結果、水素添加ポリビニルフェノールの水

酸基の30%がtert-ブトキシカルボニルオキシ化していることが確認できた。

【0039】[参考例3]（樹脂A2の合成）

参考例2と同様にして水素添加ポリビニルフェノールの水酸基の20%がtert-ブトキシカルボニルオキシ化した水素添加ポリビニルフェノール（樹脂A2）を得た。

【0040】[参考例4]（樹脂A3の合成）

参考例1と同様の方法で得た水素添加ポリビニルフェノール100gをTHF1200mlに溶解した後、2,3-ジヒドロ-4H-ピラン及びシュウ酸を投入し、40℃で24時間攪拌反応を行なった。反応溶液を水洗、飽和NaCl水洗浄した後、水中に投入して重合体を析出させた。次いで、この重合体をジオキサンに溶解し、40時間凍結乾燥を行い乾燥重合体を得た。収率は94%であった。このようにして得たテトラヒドロピラニルエーテル化した水素添加ポリビニルフェノール（樹脂A3）は、GPC測定の結果、 $M_w=8000$ 、NMR測定の結果、水素添加ポリビニルフェノールの水酸基の25%がテトラヒドロピラニルエーテル化していることが確認できた。

【0041】[参考例5]（樹脂A4の合成）

参考例1と同様の方法で得た水素添加ポリビニルフェノール100gとジメトキシエタン1000mlをオートクレーブに仕込み、よく混合して水素添加ポリビニルフェノールを溶解させた。次いで、系内を窒素置換し、-15℃まで冷却し、硫酸とイソブテンを添加した後、80℃、5kg/cm²で10時間反応させた。反応溶液を水洗、飽和NaCl水洗浄した。さらに、反応溶液を水中に投入して重合体を析出させた。次いで、この重合体をジオキサンに溶解し、40時間凍結乾燥を行い乾燥重合体を得た。収率は89%であった。このようにして得たtert-ブチルエーテル化した水素添加ポリビニルフェノール（樹脂A4）は、GPC測定の結果、 $M_w=5800$ 、NMR測定の結果、水素添加ポリビニルフェノールの水酸基の30%がtert-ブチルエーテル化していることが確認できた。

【0042】[参考例6]（樹脂A5の合成）

参考例5と同様にして水素添加ポリビニルフェノールの水酸基の25%がtert-ブチルエーテル化した水素添加ポリビニルフェノール（樹脂A5）を得た。

【0043】[参考例7]（樹脂R1の合成）

水素添加ポリビニルフェノールのかわりに、ポリビニルフェノールを用いたこと以外は、参考例2と同様にし、ポリビニルフェノールの水酸基の20%がtert-ブトキシカルボニルオキシ化したポリビニルフェノール（樹脂R1）を得た。

【0044】[参考例8]（樹脂R2の合成）

水素添加ポリビニルフェノールのかわりに、ポリビニルフェノールを用いたこと以外は、参考例6と同様にし

11

12

て、ポリビニルフェノールの水酸基の25%がtert-ブチルエーテル化したポリビニルフェノール（樹脂R*

*2)を得た。得た。

【0045】[実施例1]

樹脂A1

100部

〔樹脂A1：tert-ブトキシカルボニルオキシ化（30%）〕

トリフェニルスルホニウムトリプレート

5部

フッ素系界面活性剤

0.01部

2-メトキシプロピオン酸エチル

330部

これらを溶解し、0.1μmのポリテトラフルオロエチレン製フィルター（ミリポア社製；PTFEフィルター）で濾過してレジスト溶液を調製した。このレジスト溶液をシリコンウエーハ上にスピナーで塗布した後、110℃で90秒間ベークし、厚さ1.0μmのレジスト膜を形成した。

【0046】このレジスト膜を形成したウエーハを、KrFエキシマレーザーステップANSR1755EX8A（NA=0.45、ニコン社製）とテスト用レチクルを用いて露光し、70℃で60秒間露光後ベークを行っ ※

※た。次に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（濃度2.38%）で、23℃、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると4.5mJ/cm²であり、パターンの膜厚を膜厚計アルファステップ200（テンコー社製）で測定すると0.93μmであった。パターンの形成されたウエーハを取り出して、電子顕微鏡で観察したところ、0.30μmのパターンが解像していた。

【0047】[実施例2]

樹脂A1

100部

〔樹脂A1：tert-ブトキシカルボニルオキシ化（30%）〕

p-トルエンスルホン酸フェニル

4部

フッ素系界面活性剤

0.01部

2-メトキシプロピオン酸エチル

300部

これらを溶解し、0.1μmのPTFEフィルターで濾過してレジスト溶液を調製した。このレジスト溶液をシリコンウエーハ上にスピナーで塗布した後、110℃で90秒間ベークし、厚さ1.0μmのレジスト膜を形成した。

【0048】このレジスト膜を形成したウエーハを、KrFエキシマレーザーステップANSR1755EX8A（NA=0.45、ニコン社製）とテスト用レチクルを用いて露光し、90℃で60秒間露光後ベークを行なっ ★

★液で、23℃、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。

【0049】感度を評価すると14mJ/cm²であり、パターンの膜厚を膜厚計アルファステップ200（テンコー社製）で測定すると0.93μmであった。パターンの形成されたウエーハを取り出して、電子顕微鏡で観察したところ、0.35μmのパターンが解像していた。

【0050】[実施例3]

樹脂A3

100部

〔樹脂A3：テトラヒドロピラニルエーテル化（25%）〕

トリフェニルスルホニウムトリプレート

6部

フッ素系界面活性剤

0.01部

2-メトキシプロピオン酸エチル

330部

これらを溶解し、0.1μmのPTFEフィルターで濾過してレジスト溶液を調製した。このレジスト溶液をシリコンウエーハ上にスピナーで塗布した後、110℃で90秒間ベークし、厚さ1.0μmのレジスト膜を形成した。

【0051】このレジスト膜を形成したウエーハを、KrFエキシマレーザーステップANSR1755EX8A（NA=0.45、ニコン社製）とテスト用レチクルを用いて露光し、80℃で60秒間露光後ベークを行っ ☆

☆た。次に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で、23℃、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると6.0mJ/cm²であり、パターンの膜厚を膜厚計アルファステップ200（テンコー社製）で測定すると0.93μmであった。パターンの形成されたウエーハを取り出して、電子顕微鏡で観察したところ、0.35μmのパターンが解像していた。

【0052】[実施例4]

樹脂A3

100部

〔樹脂A3：テトラヒドロピラニルエーテル化（25%）〕

p-トルエンスルホン酸フェニル

8.5部

フッ素系界面活性剤

0.01部

13

2-メトキシプロピオン酸エチル

これらを溶解し、0.1 μm のPTFEフィルターで濾過してレジスト溶液を調製した。このレジスト溶液をシリコンウエーハ上にスピナーで塗布した後、110℃で90秒間ベークし、厚さ1.0 μm のレジスト膜を形成した。

【0053】このレジスト膜を形成したウエーハを、KrFエキシマレーザーステップパNSR1755EX8A (NA=0.45、ニコン社製)とテスト用レチクルを用いて露光し、90℃で60秒間露光後ベークを行っ

樹脂A4

〔樹脂A4：tert-ブチルエーテル化(30%)〕

トリフェニルスルホニウムトリプレート

フッ素系界面活性剤

2-メトキシプロピオン酸エチル

これらを溶解し、0.1 μm のPTFEフィルターで濾過してレジスト溶液を調製した。このレジスト溶液をシリコンウエーハ上にスピナーで塗布した後、110℃で90秒間ベークし、厚さ1.0 μm のレジスト膜を形成した。

【0055】このレジスト膜を形成したウエーハを、KrFエキシマレーザーステップパNSR1755EX8A (NA=0.45、ニコン社製)とテスト用レチクルを用いて露光し、80℃で60秒間露光後ベークを行っ

樹脂A4

〔樹脂A4：tert-ブチルエーテル化(30%)〕

p-トルエンスルホン酸フェニル

フッ素系界面活性剤

2-メトキシプロピオン酸エチル

これらを溶解し、0.1 μm のPTFEフィルターで濾過してレジスト溶液を調製した。このレジスト溶液をシリコンウエーハ上にスピナーで塗布した後、110℃で90秒間ベークし、厚さ1.0 μm のレジスト膜を形成した。

【0057】このレジスト膜を形成したウエーハを、KrFエキシマレーザーステップパNSR1755EX8A (NA=0.45、ニコン社製)とテスト用レチクルを用いて露光し、100℃で60秒間露光後ベークを行な★

樹脂A2

〔樹脂A2：tert-ブトキシカルボニルオキシ化(20%)〕

ビスフェノールAの水酸基の80%を

1,2-ナフトキノンジアドー4-

スルホン酸エステル化した化合物

フッ素系界面活性剤

2-メトキシプロピオン酸エチル

これらを溶解し、0.1 μm のPTFEフィルターで濾過してレジスト溶液を調製した。このレジスト溶液をシリコンウエーハ上にスピナーで塗布した後、110℃で90秒間ベークし、厚さ1.0 μm のレジスト膜を形成した。

14

330部

※た。次に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で、23℃、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると8.5 mJ/cm^2 であり、パターンの膜厚を膜厚計アルファステップ200 (テンコー社製)で測定すると0.92 μm であった。パターンの形成されたウエーハを取り出して、電子顕微鏡で観察したところ、0.35 μm のパターンが解像していた。

*10 【0054】〔実施例5〕

100部

4.5部

0.01部

330部

※た。次に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で、23℃、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると8.0 mJ/cm^2 であり、パターンの膜厚を膜厚計アルファステップ200 (テンコー社製)で測定すると0.92 μm であった。パターンの形成されたウエーハを取り出して、電子顕微鏡で観察したところ、0.30 μm のパターンが解像していた。

20 【0056】〔実施例6〕

100部

4.5部

0.01部

330部

30★つた。次に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で、23℃、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると20 mJ/cm^2 であり、パターンの膜厚を膜厚計アルファステップ200 (テンコー社製)で測定すると0.92 μm であった。パターンの形成されたウエーハを取り出して、電子顕微鏡で観察したところ、0.30 μm のパターンが解像していた。

【0058】〔実施例7〕

100部

7部

0.01部

330部

【0059】このレジスト膜を形成したウエーハを、遠紫外線照射装置PLA-521FA (キャノン社製)とテスト用マスクを用いて露光し、110℃で60秒間露光後ベークを行った。次に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で、23℃、1分間、浸漬法により

50

15

現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると15 mJ/cm²であり、パターンの膜厚を膜厚計アルファステップ200（テンコー社製）で測定すると0.93 μmであった。パターンの形成されたウエーハを取り出*

樹脂A2

〔樹脂A2：tert-ブトキシカルボニルオキシ化（20%）〕

テトラブロモビスフェノールA

フッ素系界面活性剤

2-メトキシプロピオン酸エチル

これらを溶解し、0.1 μmのPTFEフィルターで濾過してレジスト溶液を調製した。このレジスト溶液をシリコンウエーハ上にスピナーで塗布した後、110℃で90秒間ベークし、厚さ1.0 μmのレジスト膜を形成した。

【0061】このレジスト膜を形成したウエーハを、遠紫外線照射装置PLA-521FA（キャノン社製）とテスト用マスクを用いて露光し、110℃で60秒間露光後ベークを行った。次に、テトラメチルアンモニウム※

樹脂A5

〔樹脂A5：tert-ブチルエーテル化（25%）〕

ビス（2，3-ジプロモプロピル）-

ビスフェノールA

フッ素系界面活性剤

2-メトキシプロピオン酸エチル

これらを溶解し、0.1 μmのPTFEフィルターで濾過してレジスト溶液を調製した。このレジスト溶液をシリコンウエーハ上にスピナーで塗布した後、110℃で90秒間ベークし、厚さ1.0 μmのレジスト膜を形成した。

【0063】このレジスト膜を形成したウエーハを、遠紫外線照射装置PLA-521FA（キャノン社製）とテスト用マスクを用いて露光し、100℃で60秒間露光後ベークを行った。次に、テトラメチルアンモニウム★

樹脂A5

〔樹脂A5：tert-ブチルエーテル化（25%）〕

クミルフェノールを1，2-ナフトキ

ノンジアジド-4-スルホン酸エステ

ル化した化合物

フッ素系界面活性剤

2-メトキシプロピオン酸エチル

これらを溶解し、0.1 μmのPTFEフィルターで濾過してレジスト溶液を調製した。このレジスト溶液をシリコンウエーハ上にスピナーで塗布した後、110℃で90秒間ベークし、厚さ1.0 μmのレジスト膜を形成した。

【0065】このレジスト膜を形成したウエーハを、遠紫外線照射装置PLA-521FA（キャノン社製）とテスト用マスクを用いて露光し、110℃で60秒間露光後ベークを行った。次に、テトラメチルアンモニウム☆

tert-ブトキシメトキシ化（35%）した

16

*して、電子顕微鏡で観察したところ、0.50 μmのパターンが解像していた。

【0060】〔実施例8〕

100部

5部

0.01部

330部

10※ヒドロキンド水溶液で、23℃、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると20 mJ/cm²であり、パターンの膜厚を膜厚計アルファステップ200（テンコー社製）で測定すると0.93 μmであった。パターンの形成されたウエーハを取り出して、電子顕微鏡で観察したところ、0.55 μmのパターンが解像していた。

【0062】〔実施例9〕

100部

5部

0.01部

330部

★ヒドロキンド水溶液で、23℃、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると30 mJ/cm²であり、パターンの膜厚を膜厚計アルファステップ200（テンコー社製）で測定すると0.93 μmであった。パターンの形成されたウエーハを取り出して、電子顕微鏡で観察したところ、0.55 μmのパターンが解像していた。

【0064】〔実施例10〕

100部

5部

0.01部

330部

☆ヒドロキンド水溶液で、23℃、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると18 mJ/cm²であり、パターンの膜厚を膜厚計アルファステップ200（テンコー社製）で測定すると0.93 μmであった。パターンの形成されたウエーハを取り出して、電子顕微鏡で観察したところ、0.50 μmのパターンが解像していた。

【0066】〔実施例11〕

17

水素添加ポリビニルフェノール
ビスフェノールAのp-トルエンスル
ホン酸エステル
フッ素系界面活性剤
2-メトキシプロピオン酸エチル

100部

5部

0.01部

330部

これらを溶解し、0.1 μm のPTFEフィルターで濾過してレジスト溶液を調製した。このレジスト溶液をシリコンウエーハ上にスピナーで塗布した後、110℃で90秒間ベークし、厚さ1.0 μm のレジスト膜を形成した。

【0067】このレジスト膜を形成したウエーハを、KrFエキシマレーザーステップANSR1755EX8A (NA=0.45、ニコン社製)とテスト用レチクルを用いて露光し、90℃で60秒間露光後ベークを行っ

10

*た。次に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で、23℃、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると8.0 mJ/cm^2 であり、パターンの膜厚を膜厚計アルファステップ200 (テンコー社製)で測定すると0.92 μm であった。パターンの形成されたウエーハを取り出して、電子顕微鏡で観察したところ、0.35 μm のパターンが解像していた。

* 【0068】[実施例12]

ジメチルフェニルメチルエーテル化(20%)した

水素添加ポリビニルフェノール

100部

ビスフェノールAのp-トルエンスル

ホン酸エステル

5部

フッ素系界面活性剤

0.01部

2-メトキシプロピオン酸エチル

330部

これらを溶解し、0.1 μm のPTFEフィルターで濾過してレジスト溶液を調製した。このレジスト溶液をシリコンウエーハ上にスピナーで塗布した後、110℃で90秒間ベークし、厚さ1.0 μm のレジスト膜を形成した。

【0069】このレジスト膜を形成したウエーハを、KrFエキシマレーザーステップANSR1755EX8A (NA=0.45、ニコン社製)とテスト用レチクルを用いて露光し、90℃で60秒間露光後ベークを行っ

※た。次に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で、23℃、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると16 mJ/cm^2 であり、パターンの膜厚を膜厚計アルファステップ200 (テンコー社製)で測定すると0.92 μm であった。パターンの形成されたウエーハを取り出して、電子顕微鏡で観察したところ、0.35 μm のパターンが解像していた。

* 【0070】[比較例1]

樹脂R1

100部

〔樹脂R1:tert-ブトキシカルボニルオキシ化(20%)〕

ビスフェノールAの水酸基の80%を

1,2-ナフトキノンジアジド-4-

スルホン酸エステル化した化合物

7部

フッ素系界面活性剤

0.01部

2-メトキシプロピオン酸エチル

330部

これらを溶解し、0.1 μm のPTFEフィルターで濾過してレジスト溶液を調製した。このレジスト溶液をシリコンウエーハ上にスピナーで塗布した後、110℃で90秒間ベークし、厚さ1.0 μm のレジスト膜を形成した。

【0071】このレジスト膜を形成したウエーハを、遠赤外線照射処置PLA-521FA (キャノン社製)とテスト用マスクを用いて露光し、110℃で60秒間露光後ベークを行った。次に、テトラメチルアンモニウム★

★ヒドロキシド水溶液で、23℃、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると15 mJ/cm^2 であり、パターンの膜厚を膜厚計アルファステップ200 (テンコー社製)で測定すると0.92 μm であった。パターンの形成されたウエーハを取り出して、電子顕微鏡で観察したところ、0.65 μm のパターンが解像していた。

【0072】[比較例2]

樹脂R1

100部

〔樹脂R1:tert-ブトキシカルボニルオキシ化(20%)〕

テトラプロモビスフェノールA

5部

フッ素系界面活性剤

0.01部

2-メトキシプロピオン酸エチル

330部

19

これらを溶解し、 $0.1\mu\text{m}$ のPTFEフィルターで濾過してレジスト溶液を調製した。このレジスト溶液をシリコンウエーハ上にスピナーで塗布した後、 110°C で90秒間ベークし、厚さ $1.0\mu\text{m}$ のレジスト膜を形成した。

【0073】このレジスト膜を形成したウエーハを、遠紫外線照射装置PLA-521FA（キャノン社製）とテスト用マスクを用いて露光し、 110°C で60秒間露光後ベークを行った。次に、テトラメチルアンモニウム＊

樹脂R2

100部

〔樹脂R2：tert-ブチルエーテル化（25%）〕

ビス（2，3-ジブロモプロピル）ビ

スフェノールA

5部

フッ素系界面活性剤

0.01部

2-メトキシプロピオン酸エチル

330部

これらを溶解し、 $0.1\mu\text{m}$ のPTFEフィルターで濾過してレジスト溶液を調製した。このレジスト溶液をシリコンウエーハ上にスピナーで塗布した後、 110°C で90秒間ベークし、厚さ $1.0\mu\text{m}$ のレジスト膜を形成した。

【0075】このレジスト膜を形成したウエーハを、遠紫外線照射装置PLA-521FA（キャノン社製）とテスト用マスクを用いて露光し、 100°C で60秒間露光後ベークを行った。次に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で、 23°C 、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると $25\text{mJ}/\text{cm}^2$ であり、パターンの膜厚を膜厚計アルファ ※

20

＊ヒドロキシド水溶液で、 23°C 、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると $13\text{mJ}/\text{cm}^2$ であり、パターンの膜厚を膜厚計アルファステップ200（テンコー社製）で測定すると $0.92\mu\text{m}$ であった。パターンの形成されたウエーハを取り出して、電子顕微鏡で観察したところ、 $0.60\mu\text{m}$ のパターンが解像していた。

【0074】〔比較例3〕

※ステップ200（テンコー社製）で測定すると $0.92\mu\text{m}$ であった。パターンの形成されたウエーハを取り出して、電子顕微鏡で観察したところ、 $0.65\mu\text{m}$ のパターンが解像していた。

20 【0076】

【発明の効果】本発明によれば、感度、解像度、耐エッチング性、及び保存安定性などのバランスの優れたレジスト組成物が得られる。本発明のレジスト組成物は、短波長光を用いるリソグラフィーに適したパターン形成材料として有用であり、特に、半導体素子の微細加工用ポジ型レジストとして好適である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H01L 21/027

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.